

(19) Japanese Patent Office (JP)

(12) Publication of unexamined patent applications (A)

(11) Publication Number of Patent Application

Japanese Patent Laid-Open No. 2003-45676

(43) Laid Open Date: February 14, 2003

(51) Int. Cl.<sup>7</sup> Identification Number FI Theme code (reference)

H 05 B 33/28 H 05B 33/28 3K007

33/12 33/12 C

33/14 33/14 A

33/22 33/22 B

D

Request for Examination: not required

The Number of Claims: 16 OL ( 11 pages in total)

(21) Application Number: 2001-225847

(22) Application Date: July 26, 2001

(71) Applicant: 501231510

Kido Junji

3-12-16 Rinsengi Yonezawa-city, Yamagata

(71) Applicant: 593191350

International Manufacturing & Engineering Services Co., Ltd.

3 Kirihsara Fuzisawa-city, Kanagawa

(72) Inventor: Kido Junji

9-4-3 Mamikita Kouryoucho Kitakatsuragi-gun Nara

(74) Agent: 100083286

Patent Attorney Kunio Miura

Continued on the last page

(54) [Title of the Invention]

ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)

[ABSTRACT]

(Object) To provide an organic electroluminescent element achieving emission at high brightness and having a long life.

(Means) The organic electroluminescent element has a plurality of light emitting units 3-1, 3-2.... and 3-n between an anode 2 and a cathode 5 which are opposite to each other, with the light emitting units separated from one another by layers 4-1,4-2...and 4-n each of which forms one equipotential surface.

[CLAIMS]

[Claim 1] An organic electroluminescent element characterized in that a plurality of light emitting units are formed between an anode and a cathode which are opposite to each other, and the light emitting units are separated from one another by layers each of which forms an equipotential surface.

[Claim 2] In the element as set forth in Claim 1, an organic electroluminescent element in which a layer forming an equipotential surface is formed of a transparent conductive material of which transmittance of visible light is 50% or more.

[Claim 3] In the element as set forth in Claim 1, an organic electroluminescent element in which a layer forming an equipotential surface is formed of a metal or an alloy of which transmittance of visible light is 50% or more with a film thickness of 10 nm or less.

[Claim 4] In the element as set forth in Claim 1, an organic electroluminescent element in which a layer forming an equipotential surface is formed of an organic material.

[Claim 5] In the element as set forth in Claim 1, an organic electroluminescent element in which a light emitting unit includes an electron injection layer, as a layer which is in contact with an anode side of an equipotential surface, formed of a mixed layer of an organic compound and a metal serving as electro-doncity dopant.

[Claim 6] In the element as set forth in Claim 5, an organic electroluminescent element in which the

electro-donicity dopant is formed of one or more kinds of metals selected from an alkali metal, an alkali earth metal, and a rare-earth metal with a work function of 4.2eV or less.

[Claim 7] In the element as set forth in Claim 5 and Claim 6, an organic electroluminescent element in which mol ratio of an electro-donicity dopant metal in an electron injection layer is 0.1 to 10 to an organic compound.

[Claim 8] In the element as set forth in Claim 1, an organic electroluminescent element in which light emitting unit includes an electron injection layer, as a layer which is in contact with an anode side of an equipotential surface, formed of a metal selected from an alkali metal, an alkali earth metal, or a rare-earth metal with a film thickness of 5 nm or less.

[Claim 9] In the element as set forth in Claim 1, an organic electroluminescent element in which light emitting unit includes an electron injection layer, as a layer which is in contact with an anode side of an equipotential surface, formed of a metal obtained by reducing a metal ion contained in an organic metal-complex compound including at least one kind of an alkali metal, an alkali earth metal, and a rare-earth metal by using a metal which can reduce the metal ion to a metal, and an organic compound.

[Claim 10] In the element as set forth in Claim 1, an organic electroluminescent element in which a light emitting unit includes a hole injection layer, as a layer which is in contact with a cathode side of an equipotential surface, formed of a mixture of an organic compound and an electron-accepting compound having a property of oxidizing the organic material Lewis-acid-chemically.

[Claim 11] In the element as set forth in Claim 10, an organic electroluminescent element in which a mol ratio of an electron-accepting compound having a property of oxidizing an organic material in a hole injection layer Lewis-acid-chemically is 0.1 to 10 to an organic compound.

[Claim 12] In the element as set forth in Claim 1, an organic electroluminescent element in which a light emitting unit includes a hole injection layer, as a layer which is in contact with a cathode side of an equipotential surface, formed of an electron accepting compound with a film thickness of 30 nm or less.

[Claim 13] In the element as set forth in any one of Claim 10 to Claim 12, an organic electroluminescent element in which an electron-accepting compound is an inorganic Lewis acid compound or an organic compound.

[Claim 14] In the element as set forth in Claim 1, an organic electroluminescent element in which a plurality of light emitting units have light emitting spectrums each of which is different from one

another.

[Claim 15] In the element as set forth in Claim 1, an organic electroluminescent element in which a luminous color is white according to the superposition of luminescence from each light emitting unit.

[Claim 16] In the element as set forth in Claim 1, an organic electroluminescent element in which at least one of light emitting units in a plurality of the light emitting units includes a phosphorescence light emitting material.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] The present invention relates to an organic electroluminescent element (hereinafter, referred to as an organic EL element for short) used for a flat surface light source and a display element.

[0002]

[Description of the Prior Art]

An organic EL element having a light emitting layer formed of an organic compound between an anode and a cathode which are opposite to each other has attracted attention in recent years as an element for realizing a large area display device of a low-voltage drive. Tang et al. has succeeded in obtaining an organic electroluminescent layer achieving emission at high brightness and having high-efficiency which is enough for a practical use with  $1000 \text{ cd/m}^2$  and external quantum efficiency of 1% by being applied with voltage of 10V or less, by applying a structure of laminating organic EL compounds which are different one another in carrier transport properties and injecting holes and electrons from an anode and a cathode in a balanced-manner and setting the film thickness of the organic layer at 2000Å or less (Appl. Phys. Lett. , 51,913 (1987)). However the conventional organic EL element only achieves the half life of more than ten thousand hours with luminance of approximately  $100 \text{ cd/m}^2$  which is required for the use of the display or the like in terms of element life. Obtaining the element life required practically with luminance of approximately  $1000 \text{ cd/m}^2$  to approximately  $10000 \text{ cd/m}^2$  which is required for the use of lighting or the like remains to be difficult at present and such a high luminance and long life-organic EL element has not yet realized actually.

[0003]

[Problem to be solved by the invention]

The invention has been made in view of the aforementioned situation, and it is an object of the invention to provide an element structure in which long life and high luminance luminescence are realized, which has been difficult to be achieved in the conventional organic EL element.

[0004]

[Means for Solving the Problem]

As a result of the earnest research to solve the above problems, the present inventor has completed the invention by applying a structure of laminating a plurality of light emitting units to be separated from one another by layers each of which forms an equipotential surface between an anode and a cathode which are opposite to each other. According to the structure, in the element, when predetermined voltage is applied between both electrodes, each light emitting unit is connected in series, and emits light simultaneously, and then high current efficiency (or quantum efficiency), which has been impossible to be realized is found to be realized. Namely, the organic EL element of this invention is characterized in that a plurality of the light emitting units are formed between an anode and a cathode which are opposite to each other, and the light emitting units are separated from one another by layers each of which forms an equipotential surface.

[0005]

In this specification, the light emitting unit has a laminating structure including a light emitting layer composed of an organic compound, represents a part of the laminated body except an anode and a cathode in a component constituting the conventional organic EL element, and can emit light when a predetermined voltage is applied between the anode and the cathode. Further, the layer forming the equipotential surface (hereinafter it may be just referred to as an equipotential surface) mean a layer that does not have potential difference substantially in the thickness direction and the face direction when applied with voltage.

[0006]

[Embodiment of the Invention]

Next, the invention is described in detail with reference to drawings. The organic EL element of the invention includes a fundamental structure of a known organic EL element, that is an anode electrode/light emitting units (generally, a laminating structure of two or more organic layers)/a cathode electrode, and is characterized in that two or more light emitting units sandwiched between both electrodes exist and the units are separated from one another by layers each of which forms an equipotential surface respectively. The conventional organic EL element has, as shown in

FIG. 1, a structure in which a single light emitting unit is sandwiched between electrodes, an electron (e-) is injected from a cathode and a hole (h+) is injected from an anode respectively to be recombined in the light emitting unit, thereby generating an excited state to emit light. On the contrary, in the organic EL element of the invention shown in FIG. 2, electron-hole recombination is generated in a plurality of the light emitting units separated from one another by the equipotential surfaces, thereby generating plural emission of light between electrodes.

[0007]

In the organic EL element of the invention, a transparent conductive material of which transmittance of visible light is 50% or more is preferably used for the material for forming an equipotential surface. If the transmittance of the visible light is less than 50%, generated light is absorbed when it passes through the equipotential surface, and high current efficiency can not be obtained even when the plurality of light emitting units are laminated. As the transparent conductive material, for example, conductive inorganic compounds such as ITO (indium tin oxide), IZO (indium zinc oxide), SnO<sub>2</sub>, ZnO<sub>2</sub>, TiN, ZrN, HfN, TiO<sub>x</sub>, VO<sub>x</sub>, CuI, InN, GaN, CuAlO<sub>2</sub>, CuGaO<sub>2</sub>, SrCu<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, LaB<sub>6</sub>, and RuO<sub>2</sub> are given. Further, an extremely thin metal film that can secure transparency can be used as the equipotential surface. Furthermore, lamination of a dielectric and a metal film can be used. As the example, a two-layered film such as Au/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, or a multi-layer film such as SnO<sub>2</sub>/Ag/SnO<sub>2</sub>, ZnO/Ag/ZnO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>/TiN/TiO<sub>2</sub>, and TiO<sub>2</sub>/ZrN/TiO<sub>2</sub> is known. The metal thin film or metal film in the multi-layer film having equal to or more than two layers is preferable to have a film thickness of 10 nm or less, more preferably, 0.5 nm to 10 nm. When the film thickness exceeds 10 nm, light transmittance becomes 50% or less, and luminous efficiency is decreased.

[0008]

As the material for forming the equipotential surface, a conductive organic material can also be used. As the example, conductive fullerene such as C<sub>60</sub>, a conductive organic material such as oligothiophene, metallophthalocyanine, metal-free phthalocyanine, metal porphyrin, metal-free porphyrin, or the like can be given.

[0009]

In this invention, the light emitting unit represents a component without an anode and a cathode in a component constituting the conventional organic EL element as described above. As the structure of the conventional organic EL element, for example, (anode)/light emitting

layer/(cathode); (anode)/hole transporting layer/light emitting layer/(cathode); (anode)/hole transporting layer/light emitting layer/electron transporting layer/(cathode) ;(anode)/ hole injecting layer/ hole transporting layer/light emitting layer/electron transporting layer/electron injecting layer/(cathode), and the like are given. In the organic EL element of the invention, the light emitting units may have any laminated structure as long as there are a plurality (two or more) of light emitting units, which are separated one another by each equipotential surface. In addition, the materials used for the light emitting layer, the hole transporting layer, the hole injecting layer, the electron transporting layer, the electron injecting layer or the like are not specifically limited, and an known arbitrary material which has been used conventionally for these layers is used. For example, various fluorescent materials and phosphorescent materials are given.

#### [0010]

As the material for the cathode, a metal with low work function or alloy including the metal, metal oxide or the like can be used generally. Specifically, a single metal element of alkali metal such as Li, alkaline earth metal such as Mg and Ca, and rare earth metal such as Eu, or alloy of these metal and Al, Ag, or In or the like can be used. Alternatively, the property of the work function or the like is not limited particularly as long as the cathode is formed of a conductive material in a structure of using a metal doped organic layer at the interface of the cathode and the organic layer (Unexamined Patent Publication No. Hei 10-270171), which has been proposed by the present inventor. Further, metal such as Al, Zr, Ti, Y, Sc, and Si, or alloy including theses metals can be used as the material for the cathode material by using a technique disclosed in Unexamined Patent Publication No. Hei 11-233262 and Unexamined Patent Publication No.2000-182774 of the present inventors. Specificity, aluminum that is widely used as the wiring electrode generally is preferably used as the wiring electrode. Alternatively, a transparent material such as ITO (indium, tin oxide) and IZO (indium, zinc oxide) can be used as the anode material, for example.

#### [0011]

The organic EL element of the invention including a new element structure is characterized by being greatly different from the conventional organic EL element in the following point. First, although in the convention organic EL element, upper limit of quantum efficiency that is a ratio of the number of the electrons injected into an element and the number of the photons discharged into the element is theoretically 1 (= 100%), there is no theoretical limitation in the organic EL element of the invention. This is because the hole ( $h^+$ ) injection shown in FIG. 2 means drawing of

electrons from a molecular orbital in a ground state of an organic molecular, and the drawn electron drawn from the molecular orbital in the ground state of the layer which is in contact with the cathode side of the equipotential surface is reused to produce a luminous excited state by being injected into the molecular orbital in the excited state of the layer which is in contact with the anode side. Therefore, the total sum of quantum efficiency of the plurality of the light emitting units separated from one another by the layer defined as an equipotential surface becomes the quantum efficiency of the organic EL element of the invention, and the value thereof does not have the upper limit. Namely, even though the organic EL element of the invention is the same as the state where a plurality of the conventional organic EL elements are connected in series by a metal conductor, as a circuit, surface luminescence is still possible similarly to the conventional organic EL element since the equipotential surface has a transparent film structure.

[0012]

Needless to say, since the organic EL element of the invention has a structure in which the plurality of conventional organic EL elements (the number of  $n$ ) are connected in series, it is obvious that the driving voltage is equal to the total sum ( $V=V_1+V_2+...+V_n$ ) of potential drop volume ( $V_n$ ) which is consumed by each luminous unit. Thus, it is also obvious that as the number of the luminous units( $n$ ) increases more and more, low drive voltage of 10V or less that has been an advantage in the conventional organic EL elements become impossible in the elements of the invention. However, the organic EL element of the invention has several advantages compared to the conventional organic EL elements. First, the brightness of the organic EL element is approximately proportional to current density so that high current density is necessarily required when high luminance is to be obtained. On the contrary, element life (not drive voltage) is inversely proportional to current density, and therefore the element life is shortened due to high luminance luminescence. However, in the organic EL element of the invention,  $n$ -times luminescence can be obtained by disposing  $n$  luminous units each of which has the same structure between electrodes with the current density kept approximately constant. At this time, it is a matter of course that the drive voltage as mentioned above is  $n$  times or more, and the advantage of the realization of the high luminance of  $n$  times at no expense of its life is immeasurable.

[0013]

In addition, for example, in the case of using the display of a simple matrix structure as an application, the element structure of the present invention has an advantage that the decrease of the

current density can largely reduce the voltage drop and temperature rise of a substrate caused due to the wiring resistance compared to the conventional case. Furthermore, high voltage in the light emitting element portion compared to the conventional element means that the degree of the voltage drop due to the wiring resistance does not have much effect on the luminance decrease. Therefore, in addition to the characteristic of the invention that voltage drop in the wiring portion is already small; it means that the display device with a simple matrix structure by constant voltage control that has not been obtained in the conventional element can be realized.

[0014]

[Embodiment]

FIG. 3 is a schematic cross-sectional sketch showing a laminated structure of an organic EL element of the invention. On a glass substrate (transparent substrate) 1, a transparent electrode 2 constituting an anode electrode, a light emitting unit 3-1, an equipotential surface 4-1, a light emitting unit 3-2, an equipotential surface 4-2, ..... an equipotential surface 4-(n-1), and a light emitting unit 3-n are repeatedly laminated in this order and a cathode electrode 5 is laminated over these layers lastly. Note that the glass substrate (transparent substrate) 1, a transparent electrode 2, a light emitting unit (3-n, n=1,2,3....), and a cathode electrode 5 are known elements in these elements (layers), and the point that there are a plurality of the light emitting units separated from one another by each equipotential surface (4-n, note that n=1,2,3....) between the both electrodes is novel in to the organic EL element of the invention.

[0015]

It is said that work function that is one of the property of the electrode material has an influence on the characteristic of the element (drive voltage or the like) in an organic EL element. In each equipotential surface (4-n) of the organic EL element according to the invention, an electron is injected in a direction of the anode and a hole is injected in a direction of the cathode, and therefore, in the element constituting the light emitting unit above, the formation method of the electron injection (transporting) layer and a hole injection (transporting) layer are especially an important element in the case of injecting charge (electron and hole) into each light emitting unit, to decrease an energy barrier.

[0016]

In the case of injecting the electron from each equipotential surface (4-n) to an anode side, as disclosed in Unexamined Patent Publication No. Hei 10-270171, it is preferable that each light

emitting unit is in contact with the anode side of the equipotential surface, and have a structure including an electron injection layer formed of a mixed layer of an organic compound and a metal serving as an electron-donating (donor) dopant. Here, the donor dopant is preferably formed with a metal selected from one or more kinds of alkali metals, an alkaline-earth metal, and a rare earth metal, which has a work function of 4.2eV or less. The detail of these metals is described in Unexamined Patent Publication No. Hei 10-270171. The mol ratio of the donor dopant metal in the above electron injection layer is preferably 0.1 to 10 to an organic compound. When the mol ratio is lower than 0.1, the concentration of the molecule reduced by the dopant (hereinafter referred to as reduced molecule) is too low, and doping effect is small. When the mol ratio exceeds 10 times, dopant concentration in the film exceeds the concentration of the organic molecule extremely, and concentration in the film of the reduced molecule is decreased extremely, thereby reducing the doping effect. By using the light emitting unit having a structure with the electron injection layer as described above, electron injection without the energy barrier can be realized in spite of the work function of the material forming the equipotential surface.

[0017]

The light emitting units may have a structure having an electron injection layer including layers formed of a metal selected from an alkali metal, an alkali earth metal and a rare-earth metal with a film thickness of 5 nm or less, preferably, 0.2 to 5 mn as a layer in contact with an anode side of the equipotentail surface. It is not preferable that the film thickness exceeds 5 nm, since light-transmittance is reduced and excessive existence of unstable metals in air with high reactive makes the element unstable. Furthermore, the electron injection layer composed of the organic metal complex (the metal ion in the complex compound is selected from a metal with low work function such as an alkali metal, an alkali earth metal, and a rare-earth metal) and a metal which reduces the metal ion in the organic metal complex to the metal in vacuo described in Unexamined Patent Publication No. Hei 11-233262 and Unexamined Patent Publication No. 2000-182774 may be applied, and the film thickness of the reducing metal (Al, Zr, Si, Ti, or the like) which is to be used is made extremely thin to obtain the transparency of the film thickness, so as to serve as an electron injection layer.

[0018]

Alternatively, for example, in the case of injecting holes from each equipotential surface (4-n) to a cathode side, by forming a hole injection layer doped with an electron-accepting

compound (Lewis acid compound) having a property of oxidizing Lewis-acid-chemically an organic material, which is suggested in Unexamined Patent Publication No. Hei 11-251067 by the inventor of this invention as layer in contact with a cathode side of the equipotential surface, hole injection without an energy barrier can be realized in spite of the work function of the material forming the equipotential surface (4-n). In addition, an electron-accepting compound layer (Lewis acid compound) which is extremely thin to obtain transparency is formed so as to serve as a hole injection layer. In this case, the film thickness is preferably 30 nm or less, more preferably ranging from 0.5 to 30 nm. It is not preferable that the film thickness exceeds 30 nm, since light-transmittance is reduced and excessive existence of unstable Lewis acid compound in air with high reactive makes the element unstable.

[0019]

The electron accepting compound (Lewis acid compound) is not specifically limited, however, for example, an inorganic compound such as ferric chloride, ferric bromide, ferric iodide, aluminum chloride, aluminum bromide, aluminum iodide, gallium chloride, gallium bromide, gallium iodide, indium chloride, indium bromide, indium iodide, antimony pentachloride, arsenic pentafluoride, and boron trifluoride or an organic compound such as DDQ (dicyano dichloroquinone), TNF(trinitrofluorenone), TCNQ(tetracyano-quinodimethan) and 4F-TCNQ(tetra fluoro-tetracyano-quinodimethane) can be used. The mol ratio of the organic compound in the hole injection layer and the electron accepting compound is preferably in the range of 0.1 to 10 to the organic compound. When the ratio of the dopant is less than 0.1, the concentration of the molecule which is oxidized by dopant (hereinafter referred to as oxidized molecule) is too small and the effect of the doping is small. When the ratio of the dopant is more than 10 times, the concentration of the dopant greatly exceeds the organic molecule concentration in the film, and the concentration of the oxidized molecule in the film is extremely reduced, thereby reducing the doping effect.

[0020]

In the light emitting units used in this invention, the layer directly in contact with the cathode or the anode may have the same structure as a layer which is in contact with an anode side of the equipotential surface or a layer which is in contact with a cathode side of the equipotential surface, or an electron injection layer and a hole injection layer each having different composition may be used as the layer. Needless to say, an electron injection layer and a hole injection layer

which are used in the conventional organic EL element can also be used.

[0021]

[Embodiment]

The invention is described in detail with reference to embodiment as below; however, the invention is not limited hereto. Note that a vacuum evaporator made by Vieetech Japan Co., Ltd., and NFTS sputtering device made by FTS Corporation are used for the film formation of the organic compound, metal, and a transparent conductive film. The film thickness is measured by P10 of stylus profiler system made by KLA-Tecor Corporation. The characteristic evaluation of an element is carried out by Keithley Source Meter 2400 and Topcon BM-8 luminance meter. By using ITO as an anode and Al as a cathode of the element, DC voltage is applied at the ratio of 0.2V/2 sec. in a step like pattern so as to measure luminescence and current value after one second of voltage rise. EL spectacle is measured with constant current drive using PMA-11 optical multi-channel analyzer made by Hamamatsu Photonics K.K.

[0022]

A standard example (Manufacturing example of a conventional organic EL element)

The conventional organic EL element including a laminated structure shown in FIG. 4 is manufactured as below. ITO with a sheet resistance of  $20\Omega/\square$  (indium-tin oxide: sputter deposited material made by Sanyosinnku Company) is coated in a predetermined pattern over a glass substrate 1(refer to FIG. 9(a)).  $\alpha$ NPD, shown by the following formula (1)having a hole transparency is formed thereover through an organic formation metal mask (FIG. 9b) with a film thickness of 600 Å at 2 Å /sec. deposition rate under  $10^{-6}$  torr to form the hole transporting layer 6.

[Chemical 1]

[0023]

Then, tris (8-quinolinolato)aluminum complex (hereinafter referred to as Alq in short) and cumarin derivatives that is green color light emitting fluorochrome (trade name: NKX-1595)(made by Japan Kanko Sikiso company) shown by the following formula (2) as the light emitting layer 7, are formed over the hole transporting layer with a thickness of 400Å so that the fluorochrome has a concentration of 1 weight % by adjusting the each deposition rate.

[Chemical 2]

[0024]

Subsequently, as a metal doping electron injection layer 8 illustrated in Unexamined Patent Publication No. Hei 10-2070171, bathocuproin and cesium metal (Cs) illustrated in the following formula (3) are formed over the light emitting layer 7 with a film thickness of 300Å to have the mole ratio of 1:1 by adjusting each deposition rate.

[Chemical 3]

[0025]

Then, Al is formed with a film thickness of 1000Å at a deposition ratio of 10Å/sec as a cathode 5 through a cathode formation metal mask (refer to FIG. 9(d)). According to this step, the light emitting regions becomes a square shape of 0.2 cm on a side. DC voltage is applied between ITO serving as an anode and Al serving as a cathode, and the characteristic of the green light emitting from the light emitting layer (Alq: NKX -1595 co-evaporation layer) in the organic EL element is measured. The ○ plots in FIG. 5, 6, 7, and 8 show luminance (cd/m<sup>2</sup>)-voltage (V) property, luminance (cd/m<sup>2</sup>)-current density (mA/m<sup>2</sup>) property, luminance (cd/m<sup>2</sup>)-current efficiency (cd/A) property, and current density (mA/cm<sup>2</sup>)-current efficiency (cd/A) property. The properties in the typical luminance value is put together in Table 1.

[0026]

[Table 1]

[0027] Embodiment 1

A light emitting unit 3-1 is formed over an ITO that is coated into a predetermined pattern shown in FIG. 9 (a) through an organic formation mask [FIG.9(b)]. Namely, a 600Å-thick αNPD, a 400Å-thick layer of Alq:NKX-1595 = 100:1, and 300Å-thick mixed layer of Bathocuproin and metal cesium (Cs) are sequentially laminated. Then, ITO is formed over the metal doped layer as an equipotential surface 4-1, with a thickness of 100Å at a formation speed of 4 Å/sec by sputtering which is proposed by the inventors in Japanese Patent Application No. 2001-142672. A metal mask (FIG. 9(c)) is used to be a square shape of 0.2 cm on a side so that the layer (equipotential surface) conforms with light emitting area. Subsequently, by using the organic formation metal mask (FIG. 9(b)) again, the aforesaid steps are repeated once again to form the light emitting unit 3-2. Namely, a 600Å-thick αNPD, a 400Å-thick layer of Alq:NKX-1595 = 100:1, and a 300Å-thick mixed layer of bathocuproin and metal cesium (Cs) are sequentially laminated. At last, Al is deposited with a thickness of 1000Å at the deposition ratio of 10Å/sec. so as to obtain

the organic EL element having the pattern shown in FIG. 9(e) through the cathode formation metal mask (FIG. 9(d)) as the cathode 5. The light emitting region obtained according to the steps has a square shape of 0.2 cm on a side. A bird's-eye view of the organic EL element obtained in Embodiment 1 is shown in FIG. 11 and the laminated structure thereof is shown in FIG. 12. DC voltage is applied between ITO serving as an anode and Al serving as a cathode in the organic EL element, and the characteristic of the green light emitting obtained from the light emitting layer (Alq: NKX -1595 co-evaporation layer) are measured. The □ plots in FIG. 5, 6, 7, and 8 show luminance ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )-voltage (V) property, luminance ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )-current density ( $\text{mA}/\text{m}^2$ ) property, luminance ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )-current efficiency ( $\text{cd}/\text{A}$ ) property, and current density ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )- current efficiency ( $\text{cd}/\text{A}$ ) property of the element. The main property in the typical luminance value of the element manufactured in Embodiment 1 is put together in Table 2.

[0029]

The organic EL elements including two light emitting units separated from one another by an equipotential surface shows two times current efficiency (quantum efficiency) compared to the standard example of the organic EL element with the same luminance. Although the light emitting spectrum thereof almost coincides with the fluorescence spectrum of the NKZ-1595, half-amplitude level of the spectacle is slightly thinned (refer to FIG. 10) compared to the standard example according to the observation of the light emitting spectrum. This is because light emitting from the light emitting unit 3-1 formed first in the two light emitting units is reflected by the cathode, and phases of the reflected light and the light emitting emitted directly to the substrate direction almost the same, thereby causing an interference effect.

[0030]

[Effect of the Invention]

As for the organic EL element according to the present invention, a long life element can be realized in a high luminance region that has not been able to be realized in the conventional organic EL element while keeping current density constant by arranging a plurality of light emitting units separated from one another by an equipotential surface between electrodes. When it is applied to lighting, voltage drop due to resistance of an electrode material can be suppressed and therefore uniform luminescence at a large area is possible. Further, when it is applied to the display of the simple matrix structure, voltage drop due to resistance of wiring resistance and temperature rise of a substrate can be widely suppressed, and therefore a simple matrix display with

a large area that has not been able to be realized in the conventional element can be realized.

[Brief Description of Drawings]

[FIG. 1] An explanatory drawing showing operating mechanism of a conventional organic EL element.

[FIG. 2] An explanatory drawing showing operating mechanism of an organic EL element of the present invention.

[FIG. 3] A schematic cross-sectional sketch showing a laminated structure of an organic EL element of the present invention.

[FIG. 4] A schematic cross-sectional sketch showing a laminated structure of a conventional organic EL element.

[FIG. 5] A graph showing a drive voltage - luminance property of an organic EL element manufactured in a standard example and Embodiment 1 of the present invention.

[FIG. 6] A graph showing a drive voltage - current density property of an organic EL element manufactured in a standard example and Embodiment 1 of the present invention.

[FIG. 7] A graph showing luminance - current efficiency property of an organic EL element manufactured in a standard example and Embodiment 1 of the present invention.

[FIG. 8] A graph showing a current density - current efficiency property of an organic EL element manufactured in a standard example and Embodiment 1 of the present invention.

[FIG. 9] A manufacturing flow chart of an organic EL element of the present invention.

[FIG. 10] A light emitting spectrum of an organic EL element manufactured in a standard example and Embodiment 1 of the present invention.

[FIG. 11] A bird's-eye view showing a cross-sectional structure of an organic EL element of the present invention.

[FIG. 12] A schematic cross-sectional sketch showing a laminated structure of an organic EL element manufactured in Embodiment 1.

[Explanations of the Letters of numerals]

1. transparent substrate

2. transparent anode

3-1. light emitting unit

3-2. light emitting unit

3-n. light emitting unit

4-1. equipotential surface

4-2. equipotential surface

4-n. equipotential surface

5. cathode

6. hole transporting layer

7. light emitting layer

8. electron injection layer

Continuation of the front page

(51) Int. Cl.<sup>7</sup> Identification Number FI Theme code (reference)

H 05 B 33/26

H 05B 33/26

A

(72) Inventor: Tokio Mizukami

International Manufacturing & Engineering Services Co., Ltd.

3 Kirihsara Fuzisawa, Kanagawa

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-45676

(P 2003-45676 A)

(43)公開日 平成15年2月14日(2003.2.14)

(51)Int.CI.

識別記号

F 1

マーク (参考)

H05B 33/28

H05B 33/28

3K007

33/12

33/12

C

33/14

33/14

A

33/22

33/22

B

D

審査請求 未請求 請求項の数16 ○ L (全11頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-225847(P 2001-225847)

(71)出願人 501231510

城戸 淳二

山形県米沢市林泉寺3-12-16

(22)出願日 平成13年7月26日(2001.7.26)

(71)出願人 593191350

株式会社アイヌ

神奈川県藤沢市桐原町3番地

(72)発明者 城戸 淳二

奈良県北葛城郡広陵町馬見北9-4-3

(74)代理人 100083286

弁理士 三浦 邦夫

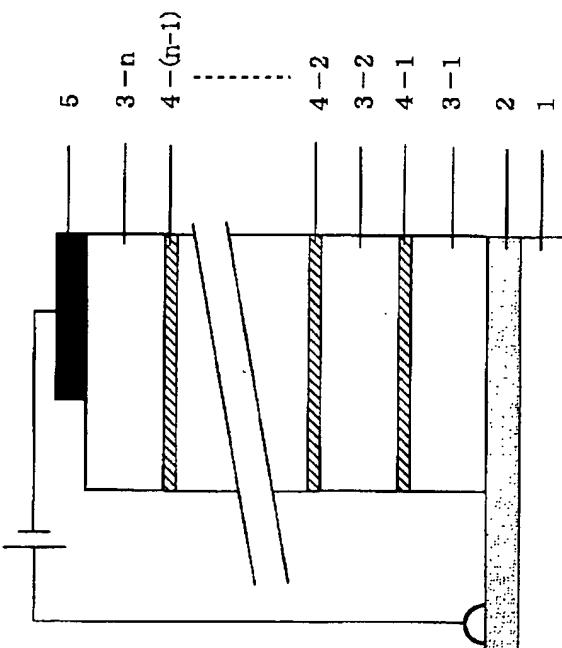
最終頁に続く

(54)【発明の名称】有機エレクトロルミネッセント素子

(57)【要約】

【課題】 高輝度発光で長寿命の有機エレクトロルミネッセント素子を提供すること。

【解決手段】 対向する陽極電極2と陰極電極5の間に複数個の発光ユニット3-1、3-2...3-nを有し、各発光ユニットがそれぞれ1層の等電位面を形成する層4-1、4-2...4-nによって仕切られていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 対向する陽極電極と陰極電極との間に複数個の発光ユニットを有し、各発光ユニットがそれぞれ1層の等電位面を形成する層によって仕切られていることを特徴とする有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項2】 請求項1記載の素子において、等電位面を形成する層が可視光の透過率50%以上の透明導電材料からなる有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項3】 請求項1記載の素子において、等電位面を形成する層が可視光の透過率50%以上の金属又は合金からなる膜厚10nm以下の層である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項4】 請求項1記載の素子において、等電位面を形成する層が有機物からなる有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項5】 請求項1記載の素子において、発光ユニットが、等電位面の陽極側に接する層として、有機化合物と電子供与性ドーパントとして機能する金属との混合層からなる電子注入層を有する有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項6】 請求項5記載の素子において、電子供与性ドーパントが、仕事関数が4.2eV以下のアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属のうちから選択された1種以上の金属からなる有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項7】 請求項5又は6記載の素子において、電子注入層中の電子供与性ドーパント金属のモル比率が、有機化合物に対して0.1~1.0である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項8】 請求項1記載の素子において、発光ユニットが、等電位面の陽極側に接する層として、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属のうちから選択される金属からなる膜厚が5nm以下の層からなる電子注入層を有する有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項9】 請求項1記載の素子において、発光ユニットが、等電位面の陽極側に接する層として、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン及び希土類金属イオンのうちの少なくとも1種を含有する有機金属錯体化合物に含有される金属イオンを真空中において金属に還元しうる金属で還元して生成した金属と有機化合物とかなる電子注入層を有する有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項10】 請求項1記載の素子において、発光ユニットが、等電位面の陰極側に接する層として、有機化合物と、該有機物をルイス酸化学的に酸化しうる性質を有する電子受容性化合物とを混合してなるホール注入層を有する有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項11】 請求項10記載の素子において、ホール注入層中の有機物をルイス酸化学的に酸化しうる性質を有する電子受容性化合物のモル比率が、有機化合物に

対して0.1~1.0である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項12】 請求項1記載の素子において、発光ユニットが、等電位面の陰極側に接する層として、電子受容性化合物からなる膜厚30nm以下のホール注入層を有する有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項13】 請求項10~12のいずれか1項に記載の素子において、電子受容性化合物が無機ルイス酸化合物又は有機化合物である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項14】 請求項1記載の素子において、複数の発光ユニットが互いに異なる発光スペクトルを有する有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項15】 請求項1記載の素子において、各発光ユニットからの発光の重ね合わせによって発光色が白色である有機エレクトロルミネッセント素子。

【請求項16】 請求項1記載の素子において、複数の発光ユニットのうち少なくとも一つの発光ユニットが磷光発光材料を含む発光層を有する有機エレクトロルミネッセント素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、平面光源や表示素子に利用される有機エレクトロルミネッセント素子(以下、有機EL素子と略記することがある。)に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 対向する陽極電極と陰極電極との間に、有機化合物からなる発光層を有する有機EL素子は、近年、低電圧駆動の大面積表示素子を実現するものとして注目されている。Tangらは、素子の高効率化のため、キャリア輸送性の異なる有機化合物を積層し、ホールと電子がそれぞれ陽極、陰極よりバランスよく注入される構造とし、しかも有機層の層厚を2000Å以下とすることで、10V以下の印加電圧で1000cd/m<sup>2</sup>と外部量子効率1%の実用化に十分な高輝度、高効率を得ることに成功した(*Appl. Phys. Lett.*, 51, 913 (1987))。

しかしながら、従来の有機EL素子は、素子寿命の観点では、表示ディスプレイ用途で必要とされる約100cd/m<sup>2</sup>程度の輝度でようやく1万時間を超える半減寿命が達成されるに至ったにすぎず、照明用途等で必要とされる約1000cd/m<sup>2</sup>乃至約10000cd/m<sup>2</sup>程度の輝度で実用上必要な素子寿命を得ることは、現段階では依然として難しいとされ、実際にそのような高輝度、長寿命の有機EL素子は未だ実現していない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記の事情に鑑みてなされたものであり、その目的は従来の有機EL素子では達成困難であった高輝度発光での長寿命を実現した素子構造を提供するものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意研究の結果、対向する陽極電極と陰極電極の間に、複数の発光ユニットを、それぞれ等電位面を形成する層で仕切って積層した構成とすることによって、この素子においては両電極間に所定電圧が印加されたとき、各発光ユニットが直列的に接続されて、同時に発光することになり、既知の有機EL素子では実現不可能であった高い電流効率（又は量子効率）を実現できることを見い出し、本発明を完成した。すなわち、本発明の有機EL素子は、対向する陽極電極と陰極電極の間に複数個の発光ユニットを有し、各発光ユニットがそれぞれ1層の等電位面を形成する層によって仕切られていることを特徴とする。

【0005】本明細書において、発光ユニットとは、有機化合物からなる発光層を含む積層構造を有し、従来の有機EL素子の構成要素のうち陽極電極と陰極電極を除いた積層体部分を意味し、陽極と陰極との間に所定電圧を印加したとき発光しうるものである。また、等電位面を形成する層（以下、単に、等電位面と称することもある）とは、電圧印加時に層内で厚さ方向にも、面方向にも電位差が実質的でない層を意味する。

#### 【0006】

【発明の実施の形態】次に、図面を参照して本発明を詳細に説明する。本発明の有機EL素子は、前記のように、既知の有機EL素子の基本構造である陽極電極／発光ユニット（有機層、2層以上の積層構造が一般的）／陰極電極のうち、両電極に挟まれた発光ユニットが2個以上存在し、各発光ユニットが等電位面として機能する層によって仕切られていることを特徴としている。従来の有機EL素子は、図1に示すように、単一の発光ユニットが電極に挟まれた構造となっており、陰極側から電子（e-）、陽極側からホール（h+）を注入して発光ユニット内で再結合し、励起状態を生成し発光する。これに対して、図2に示す本発明による有機EL素子は、等電位面によって仕切られた複数の発光ユニット内で、電子－ホール再結合が生じ、したがって複数の発光が電極間で発生する。

【0007】本発明の有機EL素子において、等電位面を形成する材料としては、一般に、可視光の透過率が50%以上の透明導電材料を使用するのが好ましい。可視光の透過率が50%未満であると、生成した光が等電位面を通過する際に吸収され、複数個の発光ユニットを積層しても高い電流効率が得られなくなる。透明導電材料としては、例えば、ITO（インジウム・錫酸化物）、IZO（インジウム・亜鉛酸化物）、SnO<sub>2</sub>、ZnO、TiN、ZrN、HfN、TiO<sub>x</sub>、VO<sub>x</sub>、CuI、InN、GaN、CuAlO<sub>2</sub>、CuGaO<sub>2</sub>、SrCu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、LaB<sub>6</sub>、RuO<sub>2</sub>などの導電性無機化合物が挙げられる。また、透明性を確保出来る程度の極薄の金属薄膜を等電位面として使用することが

できる。さらに、誘電体と金属膜を積層してなる構造のものを使用することもできる。それらの例としては、Au/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の2層膜や、SnO<sub>2</sub>/Ag/SnO<sub>2</sub>、ZnO/Ag/ZnO、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Au/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>/TiN/TiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>/ZrN/TiO<sub>2</sub>等の多層膜が知られている。金属薄膜又は2層以上の多層膜中の金属膜は、膜厚を10nm以下とするのが好ましく、0.5~10nmとするのが好ましい。この膜厚が10nmを超えると、光の透過率が50%以下になり、発光効率が下がってしまう。

【0008】また、等電位面を形成する材料としては、導電性有機物を使用することもできる。それらの例としては、C<sub>60</sub>等のフラーレン類、オリゴチオフェン等の導電性有機物、金属フタロシアニン類、無金属フタロシアニン類、金属ポルフィリン類、無金属ポルフィリン類等の導電性有機化合物などが挙げられる。

【0009】本発明において、発光ユニットとは、前述のように、従来の有機EL素子を構成する要素のうち、陽極と陰極とを除いた構成要素をさす。従来の有機EL素子の構成としては、例えば、（陽極）／発光層／（陰極）、（陽極）／ホール輸送層／発光層／（陰極）、（陽極）／ホール輸送層／発光層／電子輸送層／（陰極）、（陽極）／ホール注入層／ホール輸送層／発光層／電子輸送層／電子注入層／（陰極）などが挙げられる。本発明による有機EL素子においては、各発光ユニットが等電位面によって仕切られて、複数個（2個以上）存在するものであれば、該発光ユニットは、いかなる積層構造を有していてもよく、発光層、ホール輸送層、ホール注入層、電子輸送層、電子注入層などに用いる物質についても、特に制限はなく、従来これらの層の形成に用いられた任意の物質であってよい。発光層に用いられる発光材料についても、特に制限はなく、公知の任意のものが使用され、例えば、各種の蛍光材料、燐光材料などが挙げられる。

【0010】陰電極材料としては、一般的には仕事関数の小さい金属、またそれらを含む合金、金属酸化物等が用いられることが多い。具体的にはLi等のアルカリ金属、Mg、Ca等のアルカリ土類金属、Eu等の希土類金属等からなる金属単体、もしくは、これらの金属とAl、Ag、In等との合金などが挙げられる。また、本発明者らが提案した、陰電極と有機層との界面に金属ドーピング有機層を用いる構成（特開平10-27017号公報参照）では、陰電極は導電性材料であれば、その仕事関数等の性質は別段、制限とはならない。また、同様に本発明者らが特開平11-233262号公報及び特開2000-182774号公報に開示した技術を使用して、例えば、Al、Zr、Ti、Y、Sc、Siなどの金属、もしくはこれらの金属を含有する合金を陰電極材料として使用することもできる。これらのうち、特に、配線電極として一般に広く使用されているアルミ

ニウムが好ましい。また、陽極電極材料としては、例えば、ITO（インジウム・すず酸化物）、IZO（インジウム・亜鉛酸化物）などの透明材料を使用する。

【0011】この新しい素子構造を有する本発明の有機EL素子は、次の点で従来の有機EL素子とは大きく異なる特徴を持つ。まず、従来の有機EL素子においては、素子内に注入された電子数と放出された光子数の比率である量子効率の上限は理論上、1 (= 100%) であったが、本発明による有機EL素子においては、理論上の限界はない。何故なら図2に示されるホール(h+)注入は有機分子の基底状態の分子軌道からの電子の引き抜きを意味しており、等電位面の陰極側に接する層の基底状態の分子軌道から引き抜かれた電子は、陽極側に接する層の励起状態の分子軌道に注入されることで発光性励起状態を作り出すために再利用されるからである。従って、等電位面として定義された層によって仕切られた複数個の発光ユニットの量子効率の総和が本発明の有機EL素子の量子効率となり、その値に上限は無い。つまり、本発明の有機EL素子は、従来の有機EL素子が複数個、金属導線によって直列に接続されている状態と回路的には同一であるが、等電位面が透明な膜構造であるため、依然として従来の有機EL素子と同様の面状発光が可能である。

【0012】勿論、本発明の有機EL素子は、従来の有機EL素子が複数個(n個)、直列に接続された構造を有するため、駆動電圧は各発光ユニットによって消費される電位降下分(Vn)の総和(V = V<sub>1</sub> + V<sub>2</sub> + …… V<sub>n</sub>)であることは、言うまでもない。従って、従来の有機EL素子の利点であるとされてきた10V以下の低駆動電圧は、発光ユニットの数(n)が増えれば増えるほど実現不可能となるのは、本発明の素子においては当然である。にも拘わらず、本発明の有機EL素子は、従来の有機EL素子と比較していくつかの優位点を有する。まず、有機EL素子の輝度は、電流密度にはほぼ比例するため、高輝度を得ようとすれば、必然的に高い電流密度が必要である。一方、素子寿命は(駆動電圧ではなく)電流密度に反比例し、従って高輝度発光は、素子寿命を短くする。しかしながら、本発明の有機EL素子は、例えばn倍の輝度を得たい場合は、電極間に存在する同一の構成の発光ユニットをn個とし、電流密度をほぼ一定に保ったまま実現できる。この時、前述の通り駆動電圧もn倍、もしくはそれ以上になるのは当然であるが、n倍の高輝度が寿命を犠牲にせずに実現できることの利点は、計り知れない。

【0013】その他に、例えば、単純マトリクス構造の表示ディスプレイを応用例とした場合は、電流密度の減少は、配線抵抗による電圧降下や基板の温度上昇を従来の場合に比べて大きく低減出来る点で、本発明の素子構造は有利である。また、発光素子部分の電圧が従来の素子に比べて高いことは、配線抵抗による電圧降下分が少

度減少にさほど影響を与えないことを意味し、ただでさえ配線部分の電圧降下が小さい本発明の素子構造の特徴と相俟って、従来の素子では不可能であった定電圧制御による単純マトリクス構造の表示デバイスの実現が可能であることも意味する。

#### 【0014】

【実施例】図3は、本発明による有機EL素子の積層構造を示す略示断面図である。ガラス基板(透明基板)1上には、順に、陽極電極を構成する透明電極2、発光ユニット3-1、等電位面4-1、発光ユニット3-2、等電位面4-2、……、等電位面4-(n-1)、発光ユニット3-nと繰り返され、最後に陰極電極5が積層されている。これらの要素(層)のうち、ガラス基板(透明基板)1、透明電極2、発光ユニット(3-n、但し n=1, 2, 3……)、陰極電極5は周知の要素であり、等電位面(4-n、但し n=1, 2, 3……)によって仕切られた、発光ユニット(3-n、但し n=1, 2, 3……)が複数個、両電極間に存在する点が本発明の有機EL素子の新しい点である。

【0015】また、有機EL素子は、電極材料の持つ性質の一つである仕事関数が素子の特性(駆動電圧等)を左右するといわれている。本発明の有機EL素子における等電位面(4-n)は、陽極電極方向に電子、陰極電極方向にホールを注入しているため、上記の発光ユニットの構成要素のうち特に電子注入(輸送)層とホール注入(輸送)層の形成法は、各発光ユニットへの電荷(電子及びホール)注入に際しての、エネルギー障壁を低減するためには重要な要素となる。

【0016】例えば、各等電位面(4-n)から陽電極側に電子注入をする際には、特開平10-270171号公報に開示されているように、発光ユニットを、等電位面の陽極側に接する層として、有機化合物と電子供与性(ドナー)ドーパントとして機能する金属との混合層からなる電子注入層を有する構成とするのが好ましい。ここで、ドナードーパントは、仕事関数が4.2eV以下のアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属のうちから選択された1種以上の金属からなるのが好ましい。これらの金属の詳細については、特開平10-270171号公報に記載されている。また、上記の電子注入層中のドナードーパント金属のモル比率は、有機化合物に対して0.1～1.0であるのが好ましい。このモル比率が0.1未満では、ドーパントにより還元された分子(以下、還元分子)の濃度が低過ぎ、ドーピング効果が小さく、10倍を超えると、膜中のドーパント濃度が有機分子濃度をはるかに超え、還元分子の膜中濃度が極端に低下するので、ドーピングの効果も下がってしまう。上記のような電子注入層を有する構成の発光ユニットとすることにより、等電位面を形成する材料の仕事関数に拘わらず、エネルギー障壁のない、電子注入が実現される。

【0017】また、発光ユニットは、等電位面の陽極側に接する層として、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属のうちから選択される金属からなる膜厚が5 nm以下、好ましくは0.2～5 nmの層からなる電子注入層を有する構成であってもよい。この膜厚が5 nmを超えると、光の透過率が減少してしまうと同時に、反応性が高く、空気中で不安定な該金属が過剰に存在することで、素子を不安定にすることも知られているので好ましくない。さらに、特開平11-233262号公報及び特開2000-182774号公報に記載の「有機金属錯体（該錯体化合物中の金属イオンは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類金属等の低仕事関数金属から選択される）と該有機金属錯体中の金属イオンを真空中で金属に還元する金属との組み合わせ」からなる電子注入層を採用し、使用する還元金属（Al、Zr、Si、Ti等）の膜厚を透明性を確保出来る程度に極薄にして、電子注入層としてもよい。

【0018】また例えば、各等電位面(4-n)から陰電極側にホール注入する際には、本発明者らが特開平1-251067号公報において提案した有機物をルイス酸化学的に酸化しうる性質を有する電子受容性化合物（ルイス酸化合物）がドープされたホール注入層を等電位面の陰極側に接触する層として形成しておくと、等電位面(4-n)を形成する材料の仕事関数に拘わらず、エネルギー障壁のない、ホール注入を実現することができる。さらに、透明性を確保出来る極薄の電子受容性化合物（ルイス酸化合物）層を形成して、ホール注入層としてもよい。この場合、膜厚は30 nm以下とするのが好ましく、0.5～30 nmの範囲とするのが好ましい。膜厚が30 nmを超えると、光の透過率が減少してしまうと同時に、反応性が高く、空気中で不安定な該ルイス酸化合物が過剰に存在することで、素子を不安定にすることも知られているので、好ましくない。

【0019】電子受容性化合物（ルイス酸化合物）としては、特に制限はないが、例えば、塩化第2鉄、臭化第2鉄、ヨウ化第2鉄、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、塩化ガリウム、臭化ガリウム、ヨウ化ガリウム、塩化インジウム、臭化インジウム、ヨウ化インジウム、5塩化アンチモン、5フッ化砒素、3フッ化硼素等の無機化合物や、DDQ（ジシアノージクロロキノン）、TNF（トリニトロフルオレン）、TCNQ（テトラシアノキノジメタン）、4F

10

20

30

40

-TCNQ（テトラフルオロ-テトラシアノキノジメタン等の有機化合物を使用することができる。ホール注入層中の有機化合物と電子受容性化合物（ドーパント化合物）のモル比率は、有機化合物に対して0.1～10の範囲であるのが好ましい。ドーパントの比率が0.1未満であるとドーパントにより酸化された分子（以下、酸化分子と称することがある）の濃度が低過ぎ、ドーピングの効果が小さく、10倍を超えると、膜中のドーパント濃度が有機分子濃度をはるかに超え、酸化分子の膜中濃度が極端に低下するので、ドーピングの効果も下がる。

【0020】本発明に用いる発光ユニットにおいて、陰極や陽極に直接接している層に関しては、それぞれ等電位面の陽極側に接する層、等電位面の陰極側に接する層と同一構成にしてもよいし、組成の異なる電子注入層やホール注入層を使用することもできる。もちろん、従来の有機EL素子に使用してきた電子注入層やホール注入層をそのまま好適に使用することができる。

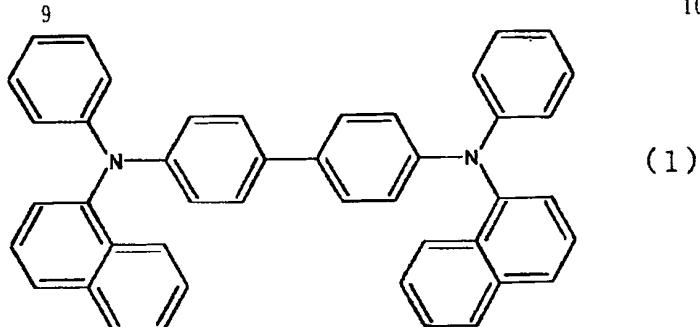
【0021】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。なお、有機化合物、金属及び透明導電膜の成膜には、日本ビーテック製真空蒸着機及びFTSコーポレーション製NFTSスパッタリング装置を使用した。膜厚の測定には、テンコール社製P10触針式段差計を用いた。素子の特性評価には、ケースレー(keithley)社ソースメータ2400、トプコンBM-8輝度計を使用した。素子のITOを陽極、Alを陰極として直流電圧を0.2V/2秒の割合でステップ状に印加し、電圧上昇1秒後の輝度及び電流値を測定した。また、ELスペクトラルは、浜松ホトニクスPMA-11オプチカルマルチチャンネルアナライザーを使用して定電流駆動し測定した。

【0022】基準例（従来の有機EL素子の作製例）

図4に示した積層構造を有する従来の有機EL素子を下記のようにして作製した。ガラス基板1上には、陽極透明電極2として、シート抵抗20Ω/□のITO（インジウム・すず酸化物、三栄真空社製スパッタ蒸着品）が所定パターンにコートされている〔図9の(a)参照〕。その上有機物成膜用金属マスク〔図9の(b)〕を介して正孔輸送性を有する下記式(1)：

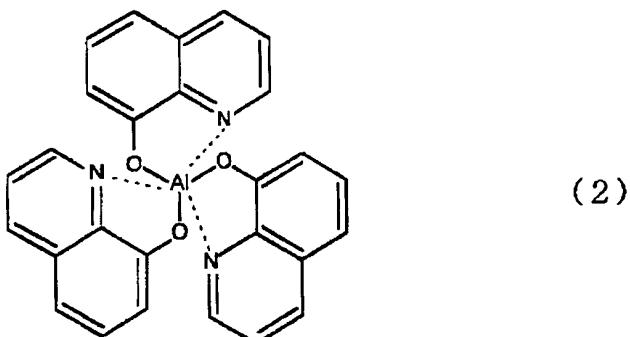
【化1】



で表される $\alpha$ NPDを $10^{-4}$  torr下で、 $2\text{ \AA}/\text{秒}$ の蒸着速度で $600\text{ \AA}$ の厚さに成膜し、ホール輸送層6を形成した。

【0023】次に、前記ホール輸送層の上に、発光層7として下記式(2)：

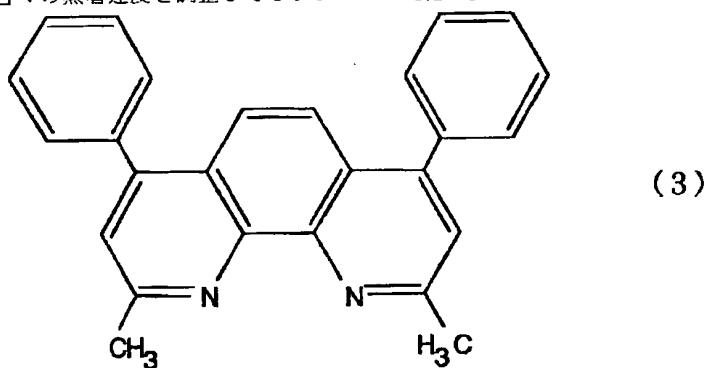
【化2】



で表されるトリス(8-キノリノラト)アルミニウム錯体(以下、Alqと略記することがある)と、緑色発光蛍光色素であるクマリン誘導体〔商品名：NKK-X-1595〕(日本感光色素社製)を、この蛍光色素が1重量%の濃度となるように各々の蒸着速度を調整して $400\text{ \AA}$ の厚さに成膜した。

【0024】次に、前記発光層7の上に特開平10-270171号公報に記載の金属ドーピング電子注入層8として、下記式(3)：

【化3】



で示されるバソクプロインと金属セシウム(Cs)をモル比で1:1となるように各々の蒸着速度を調整して $30\text{ \AA}$ の厚さに成膜した。

【0025】次に、陰極電極5として陰極成膜用金属マスク(図9の(d)参照)を介してA1を蒸着速度 $10\text{ \AA}/\text{秒}$ で $1000\text{ \AA}$ の厚さ蒸着した。この工程によって発光領域は縦 $0.2\text{ cm}$ 、横 $0.2\text{ cm}$ の正方形形状となる。この有機EL素子において、陽極電極であるITOと陰極電極であるA1との間に、直流電圧を印加し、発光層(Alq:NKK-X-1595の共蒸着層)からの緑色発光の諸特性を測定した。図5、図6、図7及び図8中

40 の○プロットは、この素子(基準例)の輝度(cd/ $m^2$ )—電圧(V)特性、輝度(cd/ $m^2$ )—電流密度(mA/ $m^2$ )特性、輝度(cd/ $m^2$ )—電流効率(cd/A)、電流密度(mA/ $c\text{ m}^2$ )—電流効率(cd/A)を示すものである。また、代表的輝度値での諸特性を表1にまとめた。

【0026】

【表1】

11

電圧 (voltages)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	電流効率 (cd/A)
2.4	0.02	2.2	11.2
3.6	0.84	124.6	14.9
5.2	6.06	1011.5	16.7
6.0	14.11	2420.5	17.2
6.8	34.60	5860.7	16.9

## 【0027】実施例1

基準例と同じく、図9の(a)に示した所定パターンにコートされているITO上に有機物成膜用金属マスク〔図9の(b)〕を介して、発光ユニット3-1を成膜した。すなわち、aNPDを600Å、Alq:NKX-1595=100:1の層を400Å、バソクプロインと金属セシウム(Cs)の混合層を300Åの厚さに順次成膜した。次に、前記金属ドーピング層の上に等電位面4-1として、ITOを本発明者らが特願2001-142672号で提案したスパッタリングの手法を用いて、成膜速度4Å/秒で100Åの厚さに成膜した。この層(等電位面)は発光エリアと一致する様、縦0.2cm、横0.2cmの正方形形状のみに成膜するため、金属マスク〔図9の(c)〕を用いて成膜した。次に、有機物成膜用金属マスク(図9の(b))にもどして前述の工程をもう一度繰り返し発光ユニット3-2を成膜した。すなわち、aNPDを600Å、Alq:NKX-1595=100:1の層を400Å、バソクプロインと金属セシウム(Cs)の混合層を300Åの厚さに、順次成膜した。最後に、陰極電極5として陰極成膜用金属マスク〔図9の(d)〕を介して、Alを蒸着速度10Å/秒で1000Åの厚さに蒸着し、図9の(e)に示したパターンを有する有機EL素子を得た。該工程によって発光領域は縦0.2cm、横0.2cmの正方形形状とした。この実施例1で得られた有機EL素子の鳥瞰図を図11に、積層構造を図12に示す。この有機EL素子において、陽極電極であるITOと陰極電極であるAlとの間に、直流電圧を印加し、発光層(Alq:NKX-1595の共蒸着層)からの緑色発光の諸特性を測定した。図5、図6、図7、図8中の□プロットは、この素子(実施例1)の輝度(cd/m<sup>2</sup>)—電圧(V)特性、輝度(cd/m<sup>2</sup>)—電流密度(mA/m<sup>2</sup>)特性、輝度(cd/m<sup>2</sup>)—電流効率(cd/A)、電流密度(mA/cm<sup>2</sup>)—電流効率(cd/A)を示すものである。また、この実施例1で作製した素子の代表的輝度値での諸特性を表2にまとめた。

## 【0028】

【表2】

12

電圧 (voltages)	電流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	電流効率 (cd/A)
4.6	0.01	2.3	16.9
9.2	0.46	123.5	27.0
13.2	3.30	1076.3	32.6
14.6	7.69	2533.8	33.0
15.6	18.81	5798.9	34.5

【0029】この様に発光ユニットが等電位面によって仕切られて2個存在するこの有機EL素子は、基準例の有機EL素子と比べて、ほぼ同輝度での電流効率(ひいては量子効率)を比較すると、ほぼ2倍の値を示した。また、発光スペクトルを観察すると、NKX-1595の蛍光スペクトルとほぼ一致したが、スペクトルの半値幅が基準例と比較して若干細くなった(図10参照)のは、2つの発光ユニットの内、最初に成膜した発光ユニット3-1からの発光が陰極で反射され、その陰極での反射光と、直接基板方向に放射された発光との位相がほぼ一致したための、干渉効果によると考えられる。

## 【0030】

【発明の効果】本発明の有機EL素子は、電極間に複数の発光ユニットを等電位面で仕切って配置することで、電流密度を一定に保ったまま、従来の有機EL素子では実現し得なかった高輝度領域での長寿命素子が実現可能であり、照明を応用例とした場合は、電極材料の抵抗による電圧降下を小さくできるので、大面積での均一発光が可能となり、さらに、単純マトリクス構造の表示ディスプレイを応用例とした場合は、やはり、配線抵抗による電圧降下や基板の温度上昇を大きく低減出来るので、従来の素子では不可能と思われていた大面積単純マトリクス表示ディスプレイも実現可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】従来の有機EL素子の動作機構を示す説明図である。

【図2】本発明の有機EL素子の動作機構を示す説明図である。

【図3】本発明の有機EL素子の積層構造を示す略示断面図である。

【図4】従来の有機EL素子の積層構造を示す略示断面図である。

【図5】基準例と本発明の実施例1で作製した有機EL素子の駆動電圧-輝度特性を示すグラフである。

【図6】基準例と本発明の実施例1で作製した有機EL素子の駆動電圧-電流密度特性を示すグラフである。

【図7】基準例と本発明の実施例1で作製した有機EL素子の輝度-電流効率特性を示すグラフである。

【図8】基準例と本発明の実施例1で作製した有機EL素子の電流密度-電流効率特性を示すグラフである。

【図9】本発明の有機EL素子の製造工程図である。

50

【図10】基準例と本発明の実施例1で作製した有機EL素子の発光スペクトル図である。

【図11】本発明の有機EL素子の断面構造を表す鳥瞰図である。

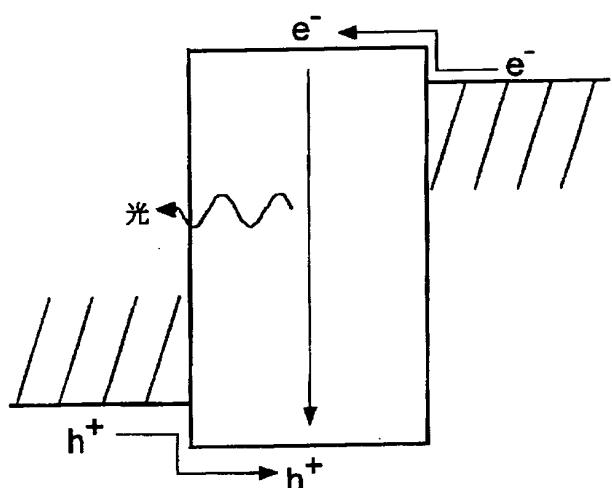
【図12】実施例1で作製した有機EL素子の横層構造を示す略示断面図である。

【符号の説明】

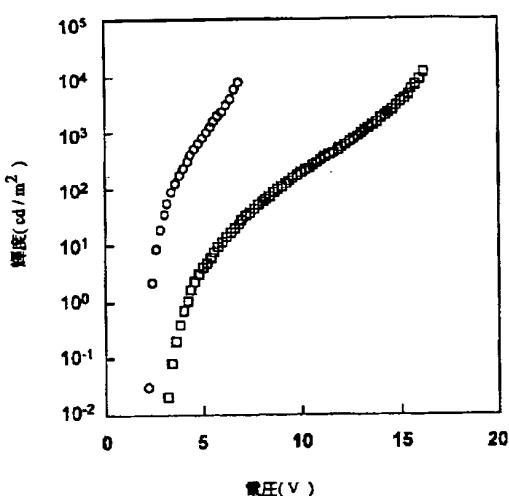
- 1 透明基板
- 2 透明陽極電極
- 3-1 発光ユニット

- 3-2 発光ユニット
- 3-n 発光ユニット
- 4-1 等電位面
- 4-2 等電位面
- 4-n 等電位面
- 5 陰極電極
- 6 ホール輸送層
- 7 発光層
- 8 電子注入層

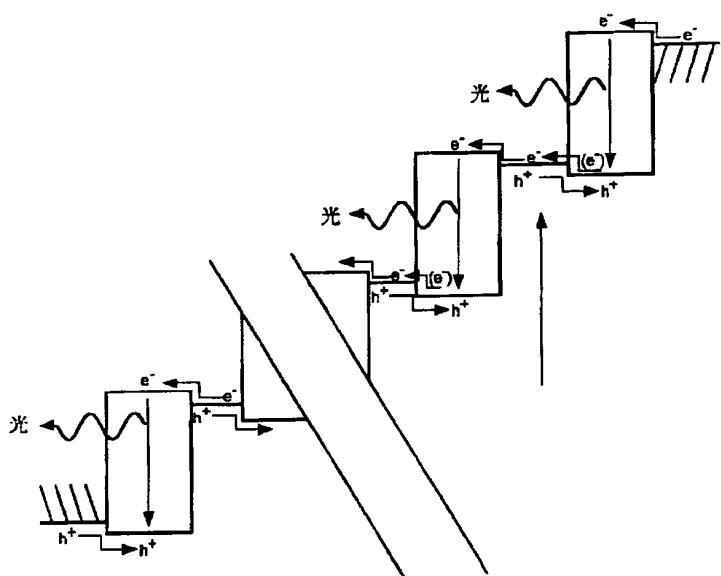
【図1】



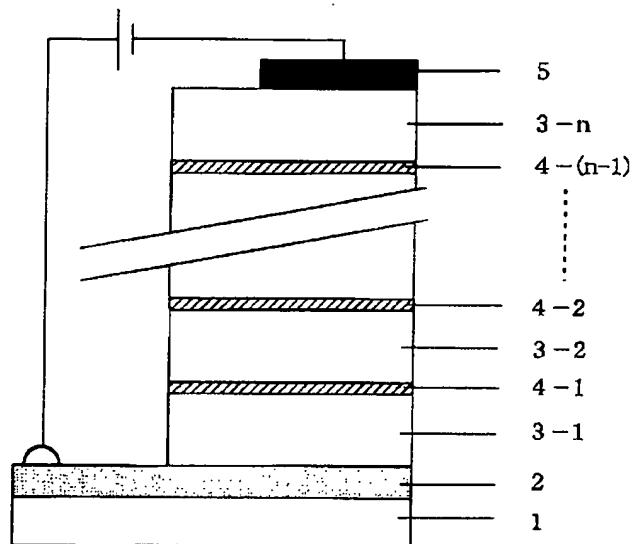
【図5】



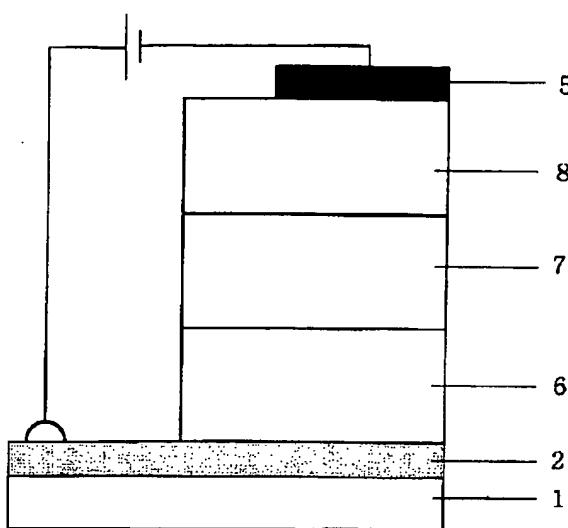
【図2】



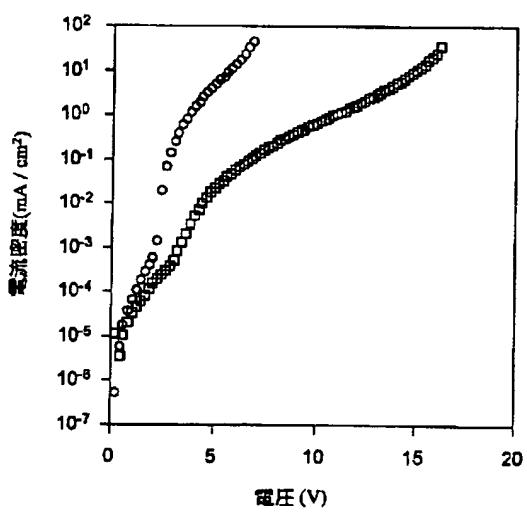
【図3】



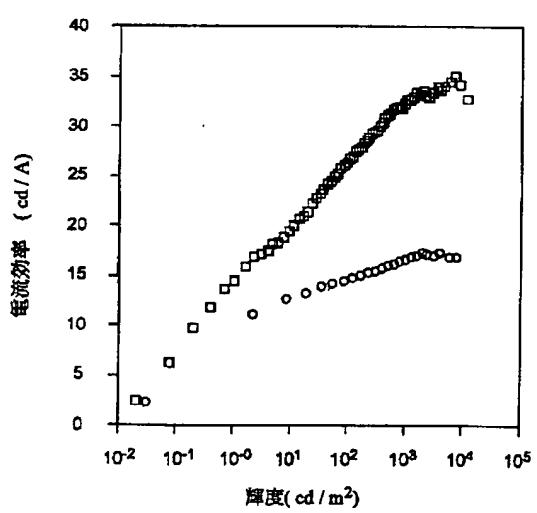
【図4】



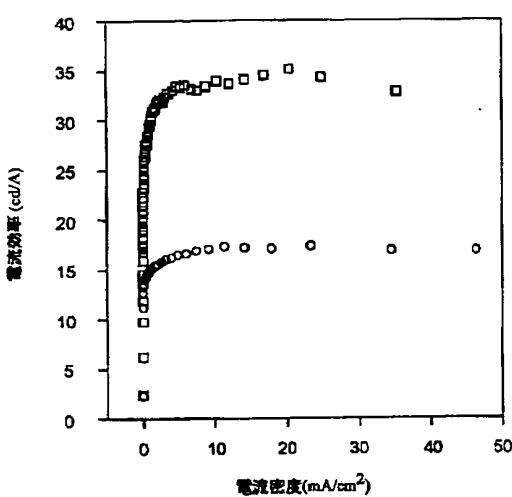
【図6】



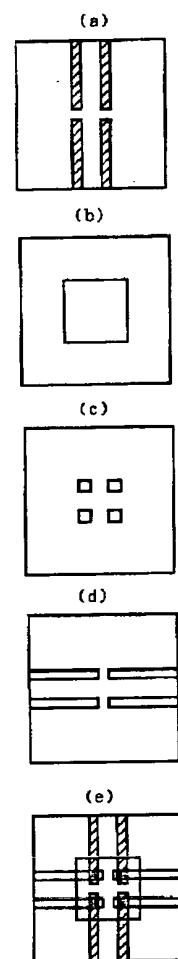
【図7】



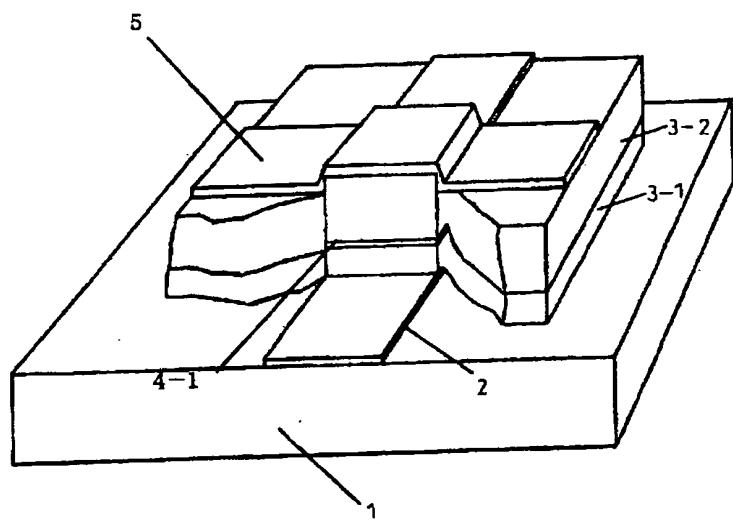
【図 8】



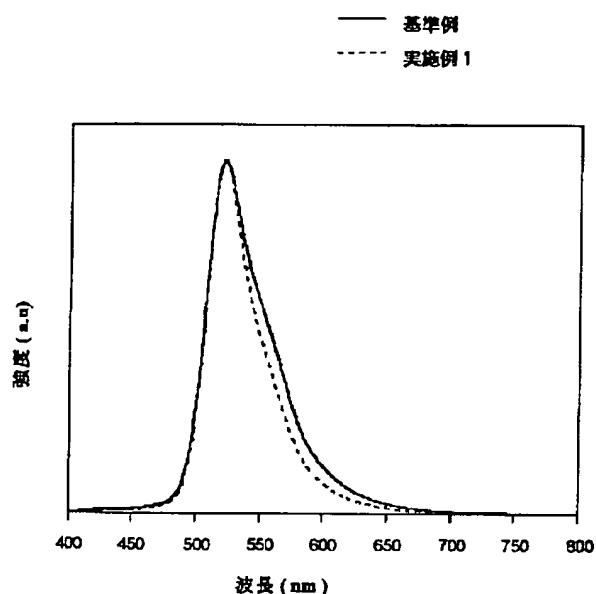
【図 9】



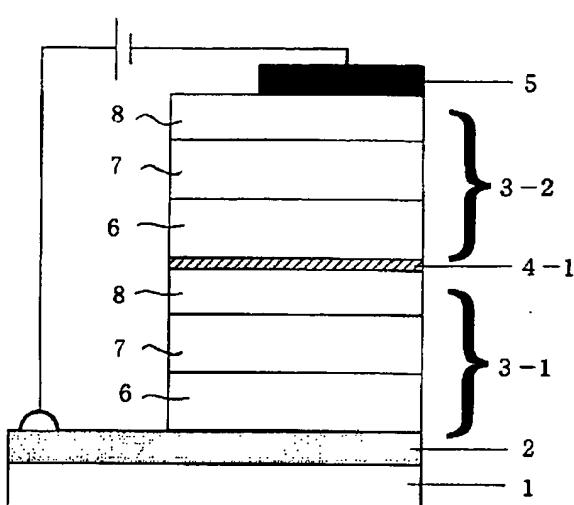
【図 11】



【図10】



【図12】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
H 05 B 33/26

識別記号

F I  
H 05 B 33/26

マーク(参考)  
A

(72) 発明者 水上 時雄  
神奈川県藤沢市桐原町3番地 株式会社ア  
イムス内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB11 BA05 CA01  
CB01 CB03 CC00 DA01 DB03  
EB00

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**